

学校编号：10384

分类号：

密级：

学 号：199936002

U D C：

厦门大学理学硕士学位论文

含膦配体钕、钪核配合物的合成与表征

何 国 梅

指导教师：

夏海平 教授

申 请 学 位 级 别：硕士

专业名称：高分子物理与化学

论 文 提 交 时 间：2002.6

论文答辩时间：

学 位 授 予 单 位：厦门大学

答辩委员会主席：

论文评阅人：

2002 年 6 月

Synthesis and Characterization of Ruthenium and Osmium Complexes Containing Phosphine Ligands

A Thesis Submitted for the Degree of Master of Science
at Xiamen University

By

He Guo-Mei

Supervisor: Prof. Xia Hai-Ping

College of Chemistry and Chemical Engineering
Xiamen University

June 2002

目 录

中文摘要	
------------	--

英文摘要	
------------	--

第一章 绪论	1
--------------	---

§ 1.1 新奇的“金属苯”化学	1
------------------------	---

§ 1.1.1 “钨苯”	4
--------------------	---

§ 1.1.2 “铀苯”	8
--------------------	---

§ 1.1.3 “钨苯”	14
--------------------	----

§ 1.1.4 金属配位的“金属苯”	17
--------------------------	----

§ 1.1.5 奇异、稳定的“苯炔”	18
--------------------------	----

§ 1.2 末端炔 $\text{HC}\equiv\text{CR}$ 与金属配合物的反应	21
--	----

§ 1.2.1 亚乙烯基配合物的制备	21
--------------------------	----

§ 1.2.2 卡宾配合物和卡拜配合物的制备	23
------------------------------	----

§ 1.2.3 亚丙二烯-金属配合物的制备	24
-----------------------------	----

§ 1.2.4 金属氢配合物与炔的插入反应	25
-----------------------------	----

§ 1.3 参考文献	30
------------------	----

第二章	$\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 与炔的关环反应：单核配合物“钺苯”的合成与表征	36
§ 2.1	引言	36
§ 2.2	结果与讨论	37
§ 2.2.1	“钺苯” $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2](\text{OH})$ 的合成与表征	37
§ 2.2.2	不同取代基的配体与钺配合物的关环反应的研究	46
§ 2.2.3	环上不同取代反应的研究	46
§ 2.3	“钺苯” $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2](\text{OH})$ 的固态结构	47
§ 2.4	实验部分	54
§ 2.5	本章结论	59
§ 2.6	参考文献	59
第三章	末端炔对 RuH 配合物的插入反应	61
§ 3.1	引言	61
§ 3.2	结果与讨论	62
§ 3.2.1	单核配合物 $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2)(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$ 的合成与表征	62
§ 3.2.2	$\text{RuCl}_2(\text{CO})(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$ 的固态结构	66
§ 3.2.3	配体取代产物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{P}(\text{Ph})(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2)$ 的合成及其固态结构	71
§ 3.3	实验部分	77
§ 3.4	本章结论	80
§ 3.5	参考文献	80

第四章	含 C_3 对称轴三金属配合物的合成与表征.....	83
§ 4.1	引言.....	83
§ 4.2	结果与讨论.....	86
§ 4.2.1	三钌配合物的合成与表征.....	86
§ 4.2.2	1,3,5- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{PyCH}=\text{CH-}]_3\text{C}_6\text{H}_3$ 的固态结构...	91
§ 4.3	实验部分.....	101
§ 4.4	本章小结.....	102
§ 4.5	参考文献.....	103
致谢	106

英文缩略词注释

缩略词	英文命名	中文命名
bpy	2,2'-bipyridyl	2,2'-联吡啶
dmpe	1,2-bis(dimethylphosphino)ethane	双(二甲膦基)乙烷
dppe	1,2-bis(diphenylphosphino)ethane	双(二苯膦基)乙烷
dppm	1,2-bis(diphenylphosphino)methane	双(二苯膦基)甲烷
⁵ -Cp	⁵ -cyclopentadienyl	⁵ -环戊二烯基
⁵ -Cp [*]	⁵ -pentamethyl cyclopentadienyl	⁵ -五甲基环戊二烯基
Mes	mesityl	均三甲苯基
Me ₃ tacn	the tertiary amine 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane	1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷 叔胺
phen	phenanthroline	菲咯啉
PNP	bis(diphenylphosphino ethane)propylamine	双(二苯膦基乙烷)基丙胺
Ph ₂ Ppy	2-(diphenylphosphino)pyridine	2-(二苯基膦)吡啶
pz	pyrazolyl	吡唑基
TP	tris(pyrazolyl)borate anion	三(吡唑基)硼酸阴离子

Synthesis and Characterization of Ruthenium and Osmium Complexes Containing Phosphine Ligands

Abstract

Recently, more and more interests have been shown by the synthesist to the study on replacement of a CH group in benzene by an isolobal transition metal fragment together with its associated ligands to give metallabenzene even metallabenzynes complexes. Although many metallabenzene complexes are known, there are only two examples of which were synthesized through cyclization involving 2 equiv of acetylenes and a transition metal complex. 1 equiv of $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ reacted with osmium complex to give a novel osmabenzene complex through cyclization was first described in this thesis. The main results are summarized as following:

The osmabenzene complex $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2](\text{OH})$ was synthesized by direct cyclization involving $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ and a coordinatively unsaturated 16e osmium complex, followed reacting with PPh_3 . The new osmabenzene complex was characterized by NMR and IR spectroscopy, and its structure was confirmed by X-ray diffraction analysis. The structure shows that it has an octahedral coordination geometry and also has the character of aromatic system: all the C-C bond lengths within the ring are typical of benzene derivatives, and the angles of the carbon atoms with the ring are consistent with a six-member ring. The bond lengths of Os-C () fall between the reported for similar structures

of osmabenzenes and osmabenzyne . It shows that the six-member metallic ring has a completely delocalized structure.

Reaction of $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ with suitable ligands produced a series of interesting bimetallic complexes bridged with C_4H_4 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ and C_5H_5 ligands have been reported. In this thesis, the hydride complex $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ was attempted to react with 4-phenylpyridine to give $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(4\text{-PhPy})$, which followed on treatment with $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ gave the single insertion product $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$ instead of the expected dimetallatic ruthenium complex. No further insertion reaction was observed on treatment of the hydride complex $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ with the end-alkyne of $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$. Steric effects are the likely reason for the low reactivity of the $\text{C}\equiv\text{C}$ functional group in $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$ toward insertion reactions with it. Single crystal of $\text{RuCl}_2(\text{CO})(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$ was obtained from the solution of $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$. The structure of $\text{RuCl}_2(\text{CO})(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$ shows that there is a symmetry planar through the metal center and perpendicular with the octahedron axis, and the sites of Cl and CO ligands is somewhat different from either of the start material or the common one.

Additionally, no insertion reactions was observed when the hydride complex $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ treated with $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{PPh}$. However, the $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{PPh}$ ligand can substitute the PPh_3 ligand which resides in the basal coordination site to give the new complex $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{P}(\text{Ph})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2)$, whose structure was confirmed by single crystal X-ray diffraction.

It has been shown that among molecules with a C_n symmetry axis, molecules with a C_3 symmetry axis are the only ones with no dipole moment but finite β , so molecules with C_3 symmetry axis are potentially useful as materials for non-linear

optical (NLO) applications. So far, all the organometallic compounds with C_3 symmetry axis have been synthesized based on 1, 3, 5-triethynylbenzene. In principle, 1, 3, 5-triethenylbenzene can also be used as the basic construction only if the three substituted ethenyls have suitable orientations so that the molecule possess a C_3 symmetry axis. We are interested in the synthesis of organometallic compounds possess C_3 symmetry axis with metal-vinyl linkage. The main results are summarized as following:

The conjugated trimetallic complex $1,3,5\text{-[RuCl(CO)(PPh}_3)_2\text{PyCH=CH-]}_3\text{C}_6\text{H}_3$ with vinyl-unit linkage is made from the surprisingly simple insertion reactions of $1,3,5\text{-(HC}\equiv\text{C)}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ with ruthenium complex $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$, followed coordination of pyridine. The new complex was characterized by elemental analysis, IR, ^1H , ^{31}P and ^{13}C NMR spectroscopy.

Unambiguous confirmation of the structure of $1,3,5\text{-[RuCl(CO)(PPh}_3)_2\text{PyCH=CH-]}_3\text{C}_6\text{H}_3$ was provided by single-crystal X-ray diffraction, which indicates that such complex is among molecules with a C_3 symmetry axis: all the bond lengths of the same Ru-P, Ru-Cl, Ru-C(O) and the corresponding angles are almost the same; the angles of three substituting groups in benzene are nearly 120° . The new complex shows better symmetry character than the reported for similar structure of $1,3,5\text{-[Au(PPh}_3)]_3\text{C}_6\text{H}_3$.

Keywords: Metallabenzene, Complex, Phosphine ligands ,

C_3 symmetry axis

摘 要

近年,苯环中的一个CH 瓣被过渡金属取代得到“金属苯”甚至“金属苯炔”类化合物的研究,受到越来越多合成者们的关注。在前人已报道的“金属苯”中,利用过渡金属与炔的环化作用合成“金属苯”的例子目前仅有两例,都是用两当量的乙炔参与环化反应。本论文首次报道用等当量的五碳双炔与钌配合物发生环化反应,制得了结构新颖的“钌苯”配合物。主要研究内容与结果如下:

通过配位不饱和的 16 电子钌配合物 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 与五碳双炔有机化合物 $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ 反应,再加入 PPh_3 反应,直接关环制得新型“钌苯”配合物 $[\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2](\text{OH})$ 。对该“钌苯”进行了全面的 NMR, IR 表征,并取得了单晶结构的数据。其单晶结构揭示该“钌苯”的几何构型为八面体,具有芳环体系的特征:环上 C-C 键长都是典型的苯衍生物的键长,环上碳间的夹角与六元环的存在相吻合。其 Os-C() 键长介于类似结构的“钌苯”和“钌苯炔”之间。整个含金属六元环是一个离域的结构。

前人已报道用 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 直接与合适的双炔插入反应制得一系列有趣的含 C_4H_4 -桥, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ -桥和 C_5H_5 -桥的双核配合物。本论文中,尝试用 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与 4-PhPy 反应后,再与 $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ 反应。实验结果表明无法得到预期的双边插入产物,只能得到单边插入反应产物 $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})(\text{PPh}_3)_2(4\text{-PhPy})$,余下的末端炔无法再与钌氢配合物继续进行插入反应,这可能是由于空间效应的影响。从配合物 $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH})(\text{PPh}_3)_2(4\text{-PhPy})$ 长晶体得到与 Ru 相连的 C 链断裂的产物 $\text{RuCl}_2(\text{CO})(4\text{-PhPy})(\text{PPh}_3)_2$,有趣的是,它的单晶揭示该晶体结构中有一个通过金属中心且与其八面体几何构型的轴相垂直的对称面,而且 Ru 上的 Cl 和 CO 配体的位置与原料及常见的类似配合物中的 Cl 和 CO 位置都不一样。

此外,还尝试用 $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{PPh}$ (非末端炔) 与 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 反应,实验结果表明没发生钌氢配合物与炔的插入反应,只是发生了简单的配体取代反应生成配合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{P}(\text{Ph})(\text{C}\equiv\text{CPh})_2)$,其结构得到单晶衍射的确认。

已有研究表明:在所有带 C_n 对称轴的分子中,只有带 C_3 对称轴的分子没有偶极矩但仍有一定的 μ 值,因此,有 C_3 对称轴的分子作为非线性光学材料有很大的应用前景。迄今,所有含 C_3 对称轴金属有机化合物均是以三乙炔基苯为母核构筑的。按理,也可以用三乙烯基苯为母核构筑,但前提是三个乙烯基有一定的朝向要求以使分子保持 C_3 轴对称性。我们致力于含金属乙烯桥的具有 C_3 对称轴的金属有机化合物的合成。主要研究内容与结果如下:

利用钌氢配合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与 1,3,5- $(\text{HC}\equiv\text{C})_3\text{-C}_6\text{H}_3$ 的插入反应,再用吡啶配位合成一种含乙烯基钌结构单元的共轭的三钌配合物 1,3,5- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{PyCH=CH-}]_3\text{C}_6\text{H}_3$ 。这是首例以三乙烯基苯为母核构筑含 C_3 对称轴的金属有机化合物,产物得到 NMR 等多种现代分析手段的表征,并获得了单晶结构的数据。其单晶衍射结果证实这类配合物是含 C_3 对称轴的分子:几个与 Ru 相连的 Ru-P, Ru-Cl, Ru-C(O) 的键长及对应的键角都基本相等;苯环上三个取代基的夹角基本上都为 120° 。与类似结构的三乙炔基的三金配合物的结构相比,有更好的 C_3 对称性。

关键词: 金属苯, 配合物, 膦配体, C_3 对称轴

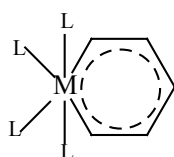
第一章 绪 论

1.1 新奇的“金属苯”化学

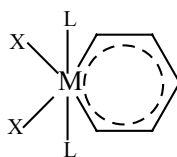
Kekulé^[1]1865 年引入“芳香性”这一术语来描述苯的独特性能，一个多世纪来，芳香化学不仅是对理论化学家们的挑战，也是对合成者们的挑战。目前，已经建立的一大族苯型烃类具有“芳香性”（包括高的热力学稳定性，低的化学反应性， π 键离域以及抗磁环电流^[2]等）。此外，苯环上的一个 CH 基团被等电子的杂原子（N, P, As, O⁺, S⁺）取代生成稳定的杂环化合物，而其芳香性仍然保留着^[3]。虽然这些所谓的“杂苯”已被全面研究，但相比之下，对于过渡金属-配体片段取代苯中的 CH 基团的类似化合物的了解还很少。特别有趣的问题是如此的“金属苯”是否（或一定程度上）还会表现出芳香性的物理和化学性能。

最早对“金属杂环己三烯”或“金属苯”这类体系进行的理论研究是在 1979 年，Thorn 和 Hoffmann^[4]探讨了过渡金属金属环中的电子离域问题，并在推广的休克尔分子轨道计算的理论上预言了如 **Scheme 1-1** 中所示的三类（ $\sim X$ ）金属环（L=含孤对电子的中性给体配体，X=卤素）应该会有离域键并显示一些芳香特性。在这些结构中，每个金属-配体片段都是与 CH 等瓣的。

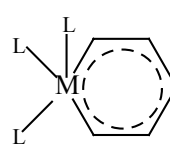
Scheme 1-1



M=Mn, Re

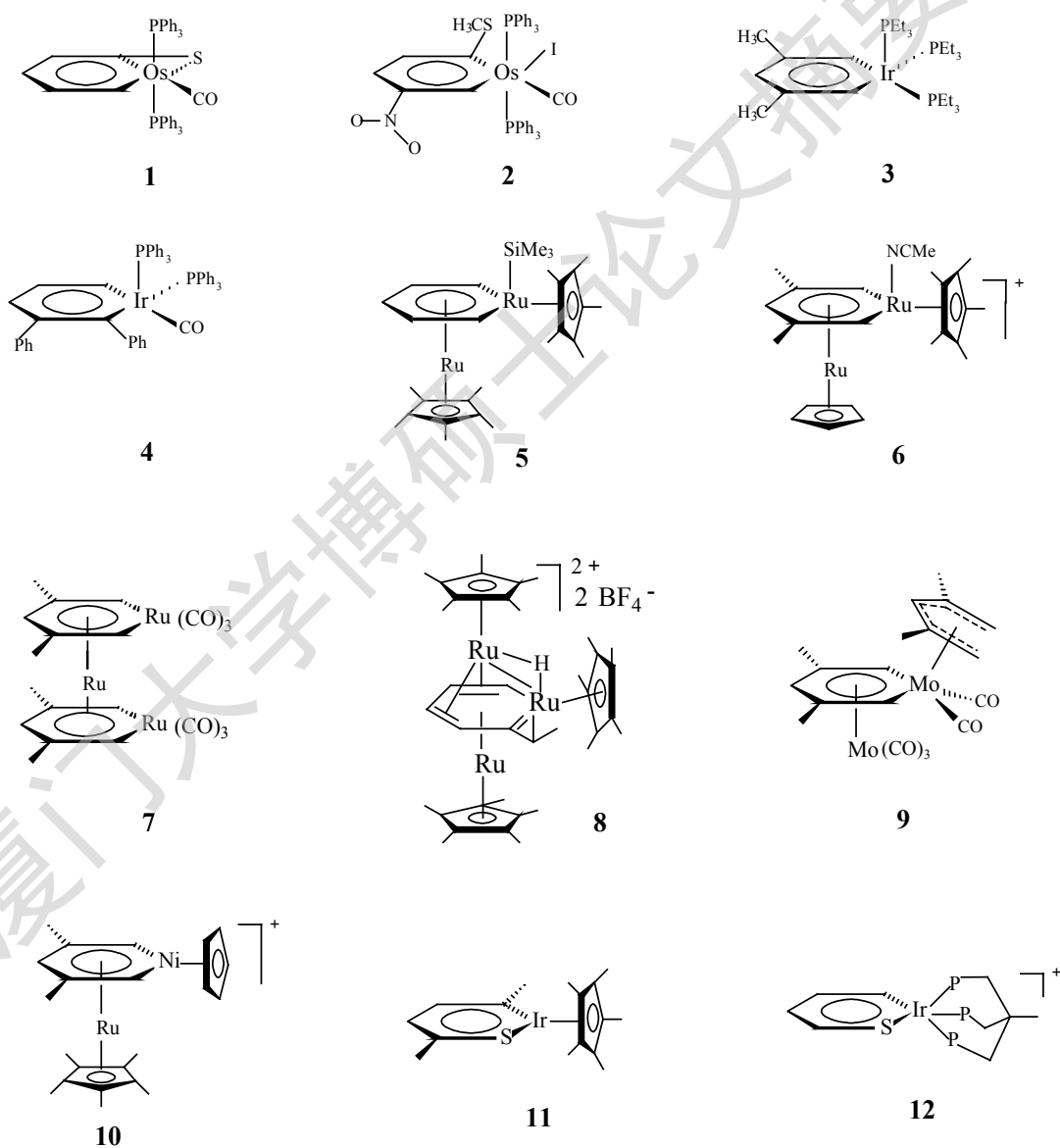


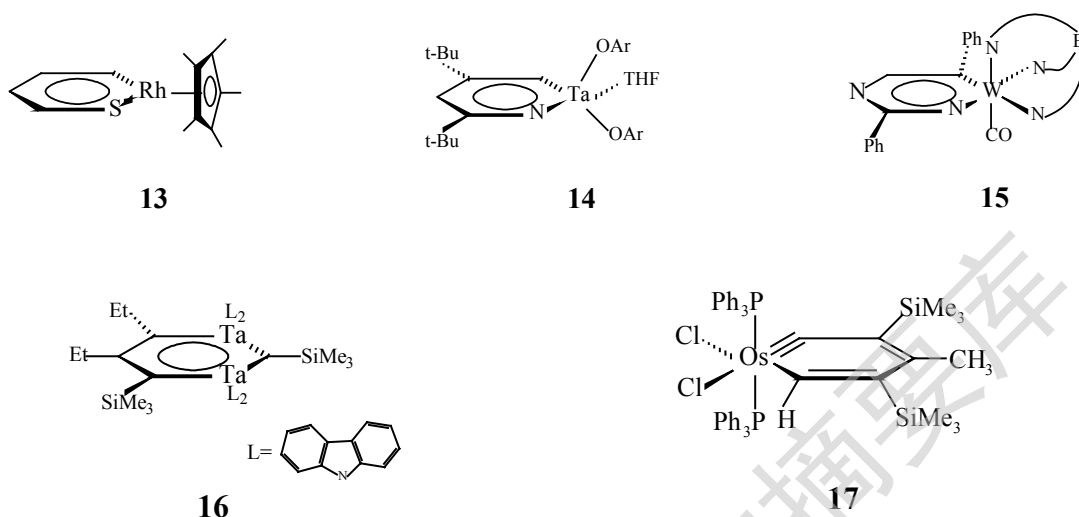
M=Co, Rh, Ir



M=Co, Rh, Ir

首例“金属苯”化合物在二十年前^[5]被成功地制备,随后大量研究证实“金属苯”化合物也同样具有通常的芳香体系的一些性质,即:环共面,没有键长变化,环质子的低场化学位移,甚至在一些例子中它们可以发生亲电芳香取代反应^[6]。**Scheme 1-2** 中(1-10)是过去几年已报道的稳定的“金属苯”的例子,此外,还有一些值得一提的相关分子(11-16)。

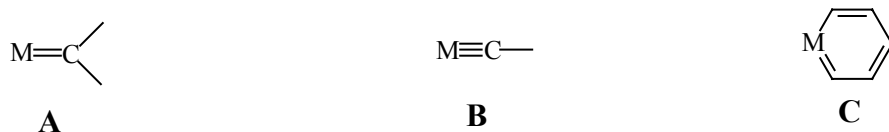




Scheme 1-2. Literature examples of metallabenzenes, metalcoordinated metallabenzenes, metallaheterobenzenes and metallabenzynes etc.

“苯炔”是有机和金属有机合成与机理研究中被广泛应用的重要中间体。但是由于它们的热稳定性低，反应性高，很难分离出自由的“苯炔”。配合物(17)^[8]是新近报道的最有趣的首例稳定的“金属苯炔”。

过渡金属的一个特点是它们能以配位的形式稳定一些寿命较短的活泼的中间体。过渡金属-碳多键化合物有很多例子，一般说来，可以通过在烯或炔中用一个含配体的金属中心取代一个碳原子来制得。如 **Scheme 1-3** 中所示，卡宾配合物(A，或金属烯)与烯相连，而卡拜配合物(B，或金属炔)与炔相连。一种特别有趣的环卡宾配合物的例子是“金属苯”(C)，是由苯中的一个CH基团被一个金属中心(含配体)取代而生成的。



Scheme 1-3. Some known classes of compounds with metal-carbon multiple bonds

1.1.1 “钨苯”

一、首例稳定“钨苯”的合成

最早成功合成“金属苯”的例子是在 1982 年, Roper 等^[5]报道用硫羰基钨配合物 $Os(CO)(CS)(PPh_3)_3$ 与乙炔经过环化反应制得首例稳定的“金属苯” $Os(C(S)CHCHCHCH)(CO)(PPh_3)_2$ (**1**), **Scheme 1-2**。由于金属杂环戊二烯配合物通常是由乙炔和低价金属中心直接反应制得, 所以设想通过类似的反应由乙炔与过渡金属卡拜配合物 ($LnM\equiv CR$) 环化合成“金属苯”。不幸的是, 配位饱和的 18 电子卡拜配合物如 $Os(CR)Cl(CO)(PPh_3)_2$ 与乙炔不反应, 又买不到商品化配位不饱和的卡拜配合物如 $Os(CR)Cl(PPh_3)_2$, 所以 Roper 等尝试用配位不饱和的卡拜前体。配合物 $Os(CO)(CS)(PPh_3)_3$ 有一个易解离的膦配体和一个有潜力通过硫的烷基化转化成硫代卡拜的硫代羰基配体 (**eq. 1-1**), 故被用作配位不饱和的卡拜前体。 $Os(CO)(CS)(PPh_3)_3$ 与乙炔在苯中反应得到棕色晶体 (**1**) [$\nu(CO) 1890\text{cm}^{-1}$], 它的单晶衍射结构 (**Figure 1-1**) 表明是一个没有显著 C-C 键长变化的平面六元环, 这支持了环内电子离域的设想。此外, $^1\text{H NMR}$ 谱中可观察到环质子的化学位移向低场偏移, 这也是芳香性^[6]的佐证。



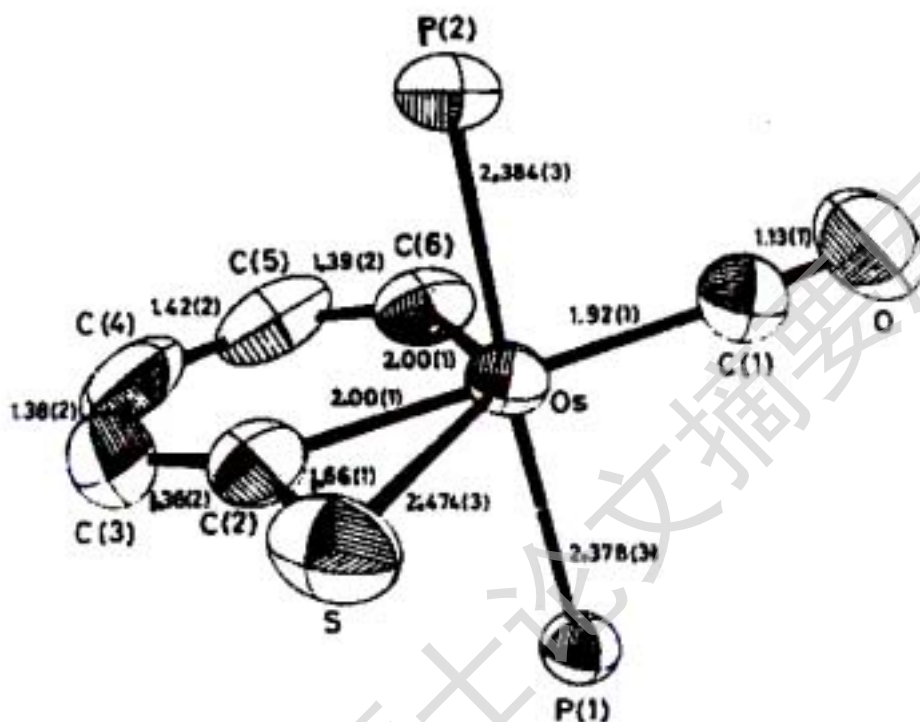


Figure 1-1. Molecular structure of osmabenzene complex (1)

二、“钺苯”的反应性

配合物(1)^[5]与CO反应会打开 η^2 -CS官能团得到青铜色的化合物(18), (1)与HCl、MeI、HClO₄和MeI-NaClO₄等反应,分别得到化合物(19a-b)(20a-b) (Scheme 1-4)。这些“钺苯”衍生物的金属环都仍保留着,它们代表了一类新型的杂环,但都没发生亲电取代反应。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库